

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A1

(11)Publication number : 05-049930

(43)Date of publication of application : 02.03.1993

(51)Int.Cl.

B01J 23/60

C01B 3/32

C01B 3/40

(21)Application number : 03-199432

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1991

(72)Inventor : TAKEZAWA NOBUTSUNE

## (54) METHANOL REFORMING CATALYST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for the steam reforming of methanol having high activity, high selectivity and high durability by using zinc oxide as a carrier added with palladium as an active seed.

CONSTITUTION: In order to add metal palladium and zinc oxide or a compounds converted to metal palladium and zinc oxide by hydrolysis or baking after hydrolysis in a closely mixed state, for example, a soluble palladium compound is infiltrated in a preliminarily molded porous zinc oxide particle or fine powder and the whole is dried and baked. Or, a suspension of fine zinc oxide or zinc hydroxide and a solution of a soluble palladium compound are mixed and coprecipitated and the precipitate is dried and baked to form a catalyst with zinc oxide content of 10-99.9wt.%. This catalyst has excellent capacity holding high activity and high selectivity in a long-time continuous high temp. reaction for obtaining hydrogen by using methanol or a mixture of methanol and water as a raw material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-49930

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/60	M	8017-4G		
C 0 1 B 3/32	A	9041-4G		
3/40		9041-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-199432	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)8月8日	(72)発明者	竹澤 暢恒 北海道札幌市白石区厚別南5丁目8番10号
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 メタノール改質用触媒

(57)【要約】

【目的】メタノール改質用触媒の提供。

【構成】パラジウム及び酸化亜鉛からなるメタノール改質用触媒。

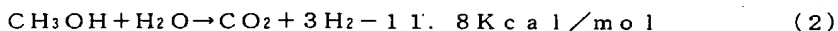
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラジウム及び酸化亜鉛からなるメタノール改質用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタノール改質用触媒に関し、更に詳しくは、メタノール及び水を原料として水素を主成分とする改質ガスを製造するための、高活性、高選択性且つ耐久性の高いパラジウム系触媒に関する。



【0004】メタノール改質用触媒としては、従来アルミナなどの担体に白金、パラジウムなどの白金族金属を担持した触媒、又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの卑金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が数多く提案されている。

【0005】具体的には白金族金属を活性成分とする触媒が特開昭58-174237号公報、同58-177153号公報及び同59-199043号公報などに提案されており、又、ニッケルを主成分とする触媒が特開昭50-49204号公報、同51-68488号公報、同51-122102号公報、同57-144031号公報及び同58-69716号公報などに提案されている。

【0006】しかしながら、白金族金属、ニッケルなどの銅以外の金属を活性成分とする触媒の存在下では前記(1)式に従うメタノールの分解反応が主として進行し、水素の製造という面からは効率的ではないという問題点がある。

【0007】メタノールから水素を効率良く製造するのに都合の良い前記(2)式の反応を効果的に推進する触媒は従来銅を主成分とする触媒に限定されている。これら銅を基本成分として含有する触媒として例えば次のような触媒が提案されている。

【0008】①酸化銅、酸化クロムを主成分とする触媒で、更にマンガン、バリウムなどの酸化物を含有する触媒(特開昭54-11274号公報)

②酸化銅、酸化亜鉛を主成分とする触媒で、更に酸化クロムを含有する触媒(特開昭57-174138号公報)、更に酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化ホウ素などを含有する触媒(特開昭59-131501号公報)

③酸化銅、酸化ニッケル、酸化アルミニウムを主成分とする触媒で、更にリチウム、カリウムなどを含有する触媒(特開平1-224046号公報)

④銅/酸化アルミニウムなど、銅を含む2成分系共沈触媒(N. タケザワら、ケミカルレターズ(Chem. Lett)、1347頁、1976年)

## 【0009】

## 【0002】

【従来の技術】メタノールは触媒の存在下で比較的容易に水素を主成分とするガスに改質されることは従来から良く知られている。特に水蒸気改質と呼ばれる水の共存下における反応により水素含量の高いガスに改質されることから、近年燃料電池等に使用する水素の簡便な供給源として注目を集めている。

【0003】メタノールの改質反応は次の2反応からなる。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの銅系触媒は、本発明者の知る限りでは低温活性、選択性などかなり改良されたものも見られるが、耐熱性に問題があり、長期間の連続運転を実施した場合、連続的にその活性及び選択性が低下する。この欠点は特に高温の反応(反応温度250℃程度以上)下で顕著であり比較的高温下での長時間使用は困難であるなどの問題を残している。

【0010】本発明の目的は、銅系触媒の問題点を解決し、高活性、高選択性且つ耐久性の高いメタノールの水蒸気改質用触媒を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者はメタノールの水蒸気改質用触媒について鋭意研究した結果、高活性、高選択性で長期間に亘り高い安定活性を保持する耐久性の高い触媒が、驚くべきことに酸化亜鉛を担体としてパラジウムを活性種として含有することにより得られることを見出し本発明を完成した。

【0012】即ち、本発明は、パラジウム及び酸化亜鉛からなるメタノール改質用触媒である。本発明の触媒の本質は明確ではないが、活性成分であるパラジウム金属が担体である酸化亜鉛と緊密な混合ないし結合状態にあり、パラジウム-亜鉛の二成分からなる活性種を生成することで生起しているものと考えられる。そして、このような効果はパラジウムと酸化亜鉛との組合せのみで発現し、酸化亜鉛以外、例えばアルミナに担持したパラジウム触媒では前記(1)式の反応が主体となり、本発明による触媒のように前記(2)式の反応を選択的に促進することは出来ない。このような事実は従来全く知られていなかったことである。

## 【0013】【発明の具体的説明】(触媒構成成分)

本発明による触媒の構成成分は、元素としてはパラジウムと亜鉛である。これらの元素の供給源としては、金属パラジウムと酸化亜鉛又は加水分解及びその後の焼成により金属パラジウム又は酸化亜鉛に変換される化合物であり、例えば硝酸パラジウム、硝酸亜鉛のような硝酸塩、硫酸パラジウム、硫酸亜鉛のような硫酸塩、酢酸パラジウム、酢酸亜鉛のような酢酸塩、塩化パラジウム、

塩化亜鉛のような各種のハロゲン化物等の無機及び有機酸の塩類、錯塩、キレート化合物、アルコキサイド等の有機金属化合物がある。

【0014】（触媒の製造）触媒の製法としてはパラジウムと酸化亜鉛が緊密な混合状態で含有させると言う点をのぞけば従来から用いられている含浸法、沈澱法、共沈法等と本質的に変わらないどんな方法で製造しても差し支えない。また、上記の特定金属または金属化合物を触媒に含有させる方法ないし段階も本発明の目的、効果が実質的に阻害されない限度において任意である。例えば、予め成型した多孔質の酸化亜鉛粒または酸化亜鉛の微粉に可溶性パラジウム化合物を含浸、乾燥、焼成する含浸法、或いは微細酸化亜鉛又は水酸化亜鉛の懸濁溶液と硝酸パラジウムのような可溶性のパラジウム化合物の溶液を混合・共沈せしめた後、乾燥、焼成する共沈法などが挙げられる。また、生成した沈澱はそれ自体成型焼成し触媒として使用することも、又、これらの混合成分を更にシリカ、アルミナ等の適当な担体上に担持して使用することも勿論可能である。

【0015】酸化亜鉛は本発明による触媒の一成分を形成するものであり、その含量は、触媒全量に対して10～99.9重量%、好ましくは50～99.5重量%である。また、本発明による「触媒」は「成型された」ものである。成型触媒の形状は柱状、錠剤、球状、粒状、顆粒状、板状などである。

【0016】（メタノールの水蒸気改質反応）以上のようにして得られた触媒は、メタノールまたはメタノールと水との混合物を原料として、水素を得ようとする反応に対して、長時間の連続高温反応において高活性、高選択性を保持する優れた性能を有するものである。なお、本発明の特徴を最もよく享受することができるのは、メタノールと水を原料とする水蒸気改質反応で、この触媒

を180℃以上、とくに250℃以上で使用する場合である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0018】実施例1

1) 触媒調製

硝酸パラジウム  $[Pd(NO_3)_2]$  0.54g、硝酸亜鉛  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  2.21gを溶解した混合水溶液中に水酸化ナトリウム水溶液をpHが10になるまで攪拌しながら滴下し沈澱を生成させた。この沈澱を含む溶液を1時間攪拌を続けた後、8時間静置し、更に、蒸留水を用い溶液中に硝酸イオンが認められなくなるまでデカンテーションを繰り返した。その後沈澱を濾別し、乾燥器中で110℃で16時間乾燥後、空气中で電気炉で500℃3時間焼成した。この様にして酸化亜鉛中にPdをほぼ30重量%含有する顆粒状触媒を得た。

【0019】2) 活性試験

上記の触媒および同様の方法で調製したパラジウム含量1重量%、15重量%の3種の触媒についてそれぞれ0.25gを小型反応管に充填しメタノールの水蒸気改質反応の活性を測定した。 $CH_3OH/H_2O: 0.24$ （モル/モル）、反応温度：220℃、 $W/F: 0.0025$ （ $g \cdot min/cc$ ）での反応条件下における結果を表1に示す。なお、反応生成物は $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ であった。又、選択率は全反応中の前記反応式（2）の割合を指す。

【0020】

【表1】

表 1

触 媒	水素生成速度 ( $cc \text{ STP}/min \cdot g \cdot cat$ )	選択率 (%)
Pd (1wt%)	29.6	99<
Pd (15wt%)	44.4	99<
Pd (30wt%)	22.0	99<

【0021】実施例2

実施例1で使用したPd30重量%を含有する触媒を同様の反応装置、反応温度400℃で5時間反応した後、実施例1と同様の条件で反応し400℃処理前後の活性を測定した。その結果、400℃処理前後の活性比は1.25であり、僅かではあるが活性の上昇が確認された。また、選択率は処理前後99%強で変化は認められ

なかった。

【0022】比較例1

実施例2の実験をほぼ同様の方法で調製した酸化亜鉛を含有しない触媒で同様の条件で実施した結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

表 2

触 媒	活性変化	選択率
	(400℃処理後／処理前)	(処理前→処理後)
P d	0.51	0.08→>0.0
P d／L a <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	13→>9
P d／Z r O <sub>2</sub>	0.87	14→>11

## 【0024】実施例3

硝酸パラジウム (PdNO<sub>3</sub>) 0.76gを溶解した水溶液200ml中に酸化亜鉛粉末7.11gを浸漬しロータリーエバポレーター中70℃で十分に乾燥する、乾燥後電気炉で、空气中500℃、3時間焼成する。この触媒0.26gを用い実施例1と同様の条件で反応した。反応の結果、水素生成速度8.4 (cc STP/min·g·cat)、選択率99%が得られた。また、この触媒を実施例-2と同様に400℃で反応処理

した後の活性は、水素生成速度11.0であり、選択率には変化が見られなかった。

## 【0025】比較例2

各種の金属酸化物及びPdに変え硝酸ニッケルを使用し実施例3と同様の方法で触媒を調製し、同様の条件で反応を行った結果は表3の通りである。

## 【0026】

## 【表3】

表 3

触 媒	水素生成速度 (cc STP/min · g · cat)	選択率 (%)
Pd/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	8
Pd/SiO <sub>2</sub>	0.95	0
Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.4	11
Pd/ZrO <sub>2</sub>	11.0	20
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	1.4
Ni/SiO <sub>2</sub>	0.5	0
Ni/ZnO	1.4	12

## 【0027】

【発明の効果】本発明による触媒は、メタノールの水蒸

気改質反応において高活性、高選択性で且つ長期間に亘り高い安定活性を保持する高い耐久性を示す。